

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 44 25 304 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
G 01 N 30/68

DE 44 25 304 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 44 25 304.4
⑯ Anmeldetag: 18. 7. 94
⑯ Offenlegungstag: 1. 2. 96

⑯ Anmelder:
Beckmann, Michael, 65239 Hochheim, DE

⑯ Erfinder:
gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

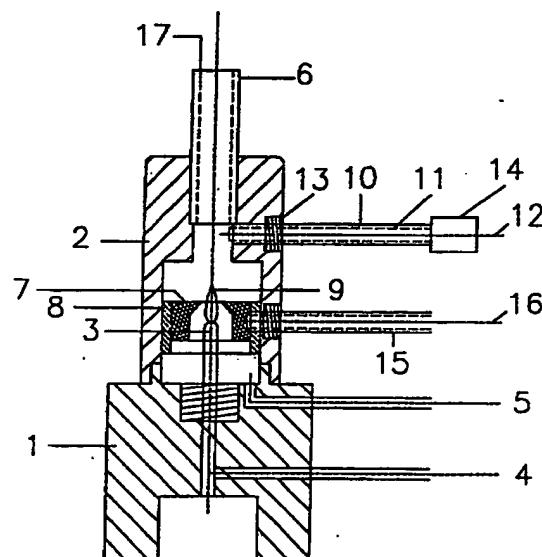
⑯ Kollektorelektrode für die Hochtemperatur-Gaschromatographie

⑯ Begrenzt durch die bei höherer Temperatur zunehmende Leitfähigkeit der in den Flammenionisationsdetektoren zur elektrischen Isolation verwendeten Kunststoffe ist deren Einsatz in der Regel nur bis zu Betriebstemperaturen von 400°C möglich.

Daher sollte eine Kollektorelektrode für Flammenionisationsdetektoren geschaffen werden, die auch bei Temperaturen von 500°C und darüber für die Untersuchung organischer Substanzen mit hohem bis sehr hohem Schmelzpunkt sowie als thermionische Detektoren einsetzbar sind.

Die Kollektorelektrode (6) ist rohrförmig ausgebildet, wobei das Rohr aus Keramik an seiner Innenseite eine elektrisch leitfähige Schicht (17) aufweist, die mit einem elektrischen Leiter für die Signalableitung verbunden ist.

Die Kollektorelektrode ist in Flammenionisationsdetektoren für die Hochtemperatur-Gaschromatographie einsetzbar.



DE 44 25 304 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 95 508 065/36

4/27

Beschreibung

Als Detektoren für die Gaschromatographie sind Flammenionisationsdetektoren (FID) am verbreitetsten (US 3.585.003 und 4.182.740).

Die maximale Betriebstemperatur des Detektors wird vorrangig durch die Ausführung der elektrischen Isolation der Kollektorelektrode und der Meßsignalableitung bestimmt. Die bislang zur Isolation eingesetzten Materialien aus elektrisch isolierenden Kunststoffen (z. B. Teflon, Vespel) weisen mit steigender Temperatur eine zunehmende elektrische Leitfähigkeit auf, die zu einer Verschlechterung des Signal-/Rauschverhältnisses führt. Die maximale Betriebstemperatur entsprechender Detektoren beträgt in der Regel 400°C. Für die Untersuchung organischer Substanzen mit hohem bis sehr hohem Schmelz- bzw. Siedepunkt sind zur Vermeidung von Adsorptionseffekten jedoch Temperaturen bis 500°C und darüber vorteilhaft.

Der im Patentanspruch 1 angegebenen Erfahrung liegt das Problem zugrunde, eine Kollektorelektrode für hohe Temperaturen zu schaffen, die neben einer hochohmigen Isolation und einem möglichst homogenen elektrischen Feld eine gute mechanische Stabilität aufweist, damit keine Mikrophonieerscheinungen auftreten.

Dieses Problem wird durch eine rohrförmige Kollektorelektrode aus Keramik gelöst, die an der Innenseite eine elektrisch leitfähige Schicht aufweist, wobei diese Schicht mit einem elektrischen Leiter für die Signalableitung verbunden ist.

Die Elektrode kann dabei entweder aus einem innen metallisierten Keramikrohr oder aus einer mit keramischen Werkstoffen überzogenen Ringlektrode aus Metall bestehen. Zur Metallisierung von Keramiken sind verschiedene Techniken bekannt. Die Aufbringung dünner metallischer Schichten auf einen keramischen Träger kann beispielsweise durch Auftragen einer Edelmetall- bzw. Edelmetallsalzpaste erfolgen, welche anschließend durch thermische Behandlung dauerhaft mit der Keramik verbunden wird. Die resultierende Metallschicht kann mit Hilfe galvanischer Techniken verstärkt und/oder inertisiert werden.

Die Meßsignalleitung ist vorteilhafterweise zur elektrischen Isolation mit einer Keramikumhüllung, z. B. einem Rohr, versehen.

Die mit der Erfahrung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß die Detektoren auch bei Temperaturen von 500°C und weit darüber keine Verschlechterung des Signal-/Rauschverhältnisses aufweisen. Durch die theoretisch mögliche Arbeitstemperatur von bis zu 1200°C sind die Elektroden auch als thermoionische Detektoren einsetzbar. Da sich die Kollektorelektrode aufgrund des vorgeschlagenen Materials so ausführen läßt, daß keine zusätzlichen Bauteile zur Fixierung und elektrischen Isolation notwendig sind, ist ein vereinfachter und verkleinerter Aufbau von Detektoren mit reduzierten Herstellungskosten möglich.

Ein verkleinerter Aufbau führt zu einer reduzierten thermischen Masse des Detektors und damit zu einem deutlich geringeren Stromverbrauch sowie zur Verringerung der Brenngasströmungen (Wasserstoff und Luft).

Dies ist besonders günstig beim Einsatz dieser Detektoren in mobilen Analysengeräten.

Ausführungsbeispiele der Erfahrung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden im einzelnen näher beschrieben.

Fig. 1 und 2 zeigen Schnittzeichnungen von Ausführungsformen eines Flammenionisationsdetektors.

Fig. 3 zeigt Vergleichschromatogramme eines konventionellen FID und eines FID mit keramischer Kollektorelektrode.

Beispiel 1

Der Detektor setzt sich aus zwei Teilen, der Detektorbasis 1 und dem Detektorkopf 2 zusammen. Detektorbasis und -kopf werden vorzugsweise aus einer Eisen/Nickel/Kobalt-Legierung hergestellt, die einen ähnlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten wie die im Detektorkopf verwendete Keramik aufweist.

Die Brenndüse 3 ist mittels einer schraubbaren Verbindung mit der Detektorbasis verbunden. Zusätzlich enthält die Detektorbasis Bohrungen zur Versorgung der Flamme 9 mit Wasserstoff 4 und Luft 5.

Der Detektorkopf enthält neben der keramischen Kollektorelektrode 6 eine aus o. g. Legierung gefertigte, ca. 7 cm lange rohrartige Leitung 10 zur Aufnahme eines keramischen Röhrchens 11. Dieses dient zur elektrisch gegen den Detektorkopf isolierten Aufnahme des elektrischen Leiters 12 der Meßsignalleitung. Das Bau teil 10 ist an einem Ende mit einer schraubbaren Verbindung 13 zur Fixierung am Detektorkopf und am anderen Ende mit einem Stecker 14 versehen.

Der Detektorkopf enthält als weiteres Bauelement eine aus o. g. Legierung gefertigte Blende 7 zur Stabilisation der Flamme sowie als Polarisationselektrode. Hierzu wird eine Gleichspannung zwischen 50 und 300 Volt mit negativer Polarisation an die Blende angelegt.

Die elektrische Isolation gegen den Detektorkopf erfolgt mit Hilfe isolierender Werkstoffe 8. Hierzu kann ohne Beeinflussung der Meßsignalgröße z. B. der Kunststoff Vespel eingesetzt werden.

Zur Zuführung der elektrischen Gleichspannung dient ein entsprechend der Meßsignalleitung aufgebautes Element 15. In Abweichung hiervon ist die Stromzuführung in Form eines metallischen Rundstabes 16 mit Endaußengewinde ausgeführt, das zur Verbindung und Fixierung der Blende eingesetzt wird.

Die auf der Innenseite mit einer Metallschicht 17 versehene keramische Kollektorelektrode ist durch eine entsprechende Bohrung ohne zusätzliche Bauelemente im Detektorkopf fixiert.

Beispiel 2

Der Detektor ist wie in Beispiel 1 beschrieben aufgebaut, jedoch ist eine metallische Ringlektrode 17, die in ihren Abmessungen der Länge und dem Innendurchmesser des Keramikrohres entspricht, bündig in ein Keramikrohr eingepaßt.

Die elektrisch leitfähige Verbindung zwischen dem elektrischen Leiter 12 und der aufgebrachten Metallisierung erfolgt mit Hilfe geeigneter Verfahren, z. B. durch Hartlöten oder eine Schraub/Klemmvorrichtung.

Der elektrische Leiter 12 ist mit der Ringlektrode über Löt- oder Schraub/Klemmverbindungen leitend verbunden.

Beispiel 3

Der Detektor ist wie im Beispiel 1 beschrieben aufgebaut, jedoch wird die Blende 7 in Form eines Konuses im Detektorkopf 2 gebildet. Hierdurch wird eine weitere Vereinfachung des Aufbaus ohne Änderung der

Funktionalität erreicht. Die Polarisationsspannung wird in diesem Beispiel an die metallisch leitende und gegen Masse isolierend ausgebildete Brenndüsenspitze 3 angelegt. Hierzu wird ein entsprechend dem Beispiel 1 gefertigtes Bauteil 15 eingesetzt.

In Abänderung des Beispiels 1 wurde in dieser Ausführung die Metallisierung 18 zusätzlich von der Innenseite der keramischen Kollektorelektrode an einem Ende auf die Außenseite herausgeführt, um das elektrische Meßsignal von der Metallisierung 18 an der Außenseite des Rohres abzugreifen. Hierdurch wird die laminare Strömung der Verbrennungsgase, die physikalische Voraussetzung für die erforderliche Diffusionsflamme ist, durch den Verzicht auf Bauteile innerhalb der keramischen Kollektorelektrode vorteilhaft beeinflußt, und ein stabilerer Betrieb (verbessertes Signal/Rauschverhältnis) des Detektors erreicht.

Patentansprüche

20

1. Kollektorelektrode für die Hochtemperatur-Gaschromatographie, gekennzeichnet durch eine rohrförmige Elektrode aus Keramik, die an der Innenseite eine elektrisch leitfähige Schicht aufweist, welche mit einem elektrischen Leiter für die Signalableitung verbunden ist.
2. Kollektorelektrode nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein innen metallisiertes Keramikrohr.
3. Kollektorelektrode nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine metallische Ringlektrode, die mit einem keramischen Werkstoff überzogen ist.
4. Kollektorelektrode nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallisierung des Rohres zur Verbindung mit dem elektrischen Leiter bis zur Außenseite des Rohres ausgeführt ist.
5. Kollektorelektrode nach Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Keramikumhüllung des elektrischen Leiters für die Signalableitung.

30

35

40

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

45

50

55

60

65

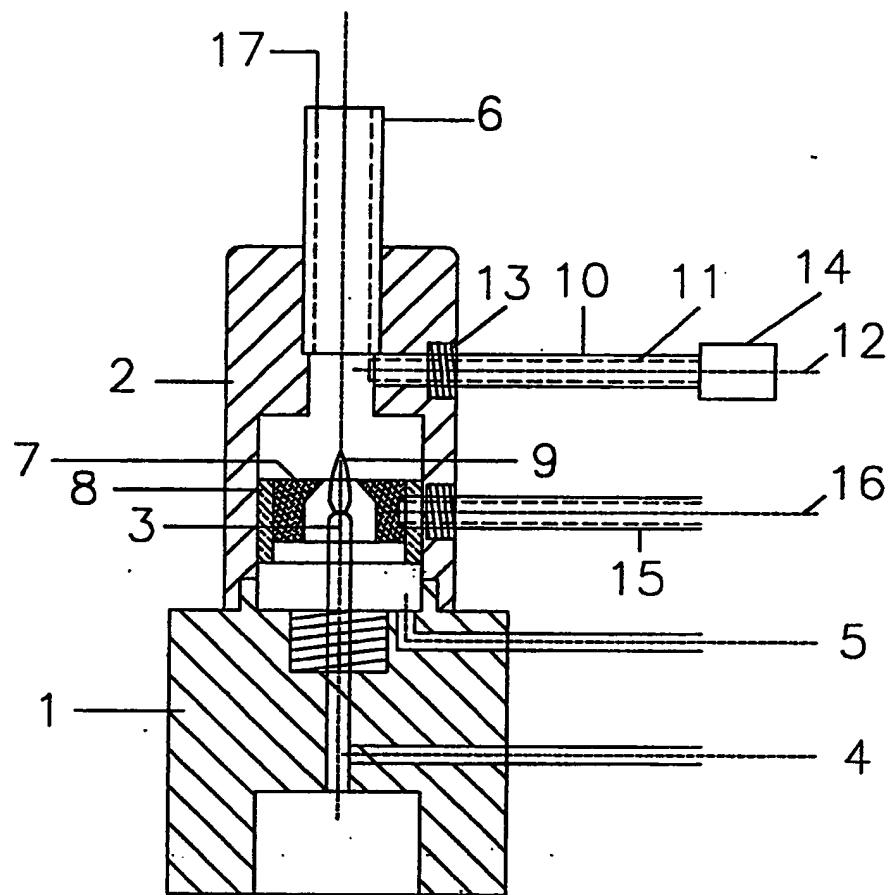


FIG. 1

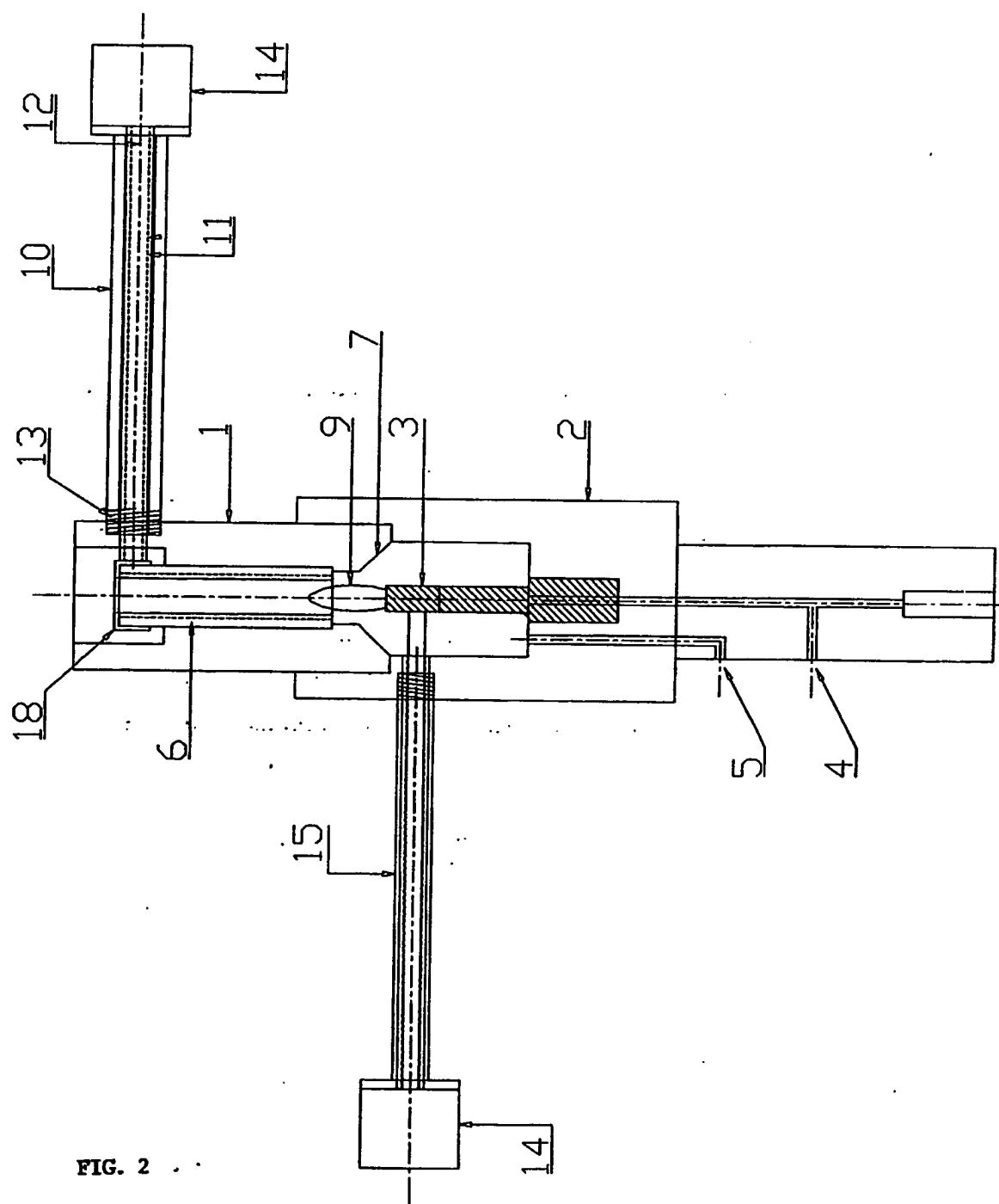
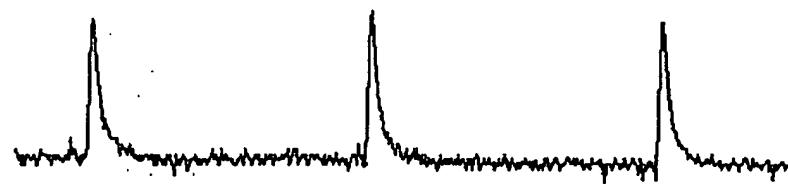


FIG. 2

Konventioneller FID:



FID mit keramischer Kollektorelektrode

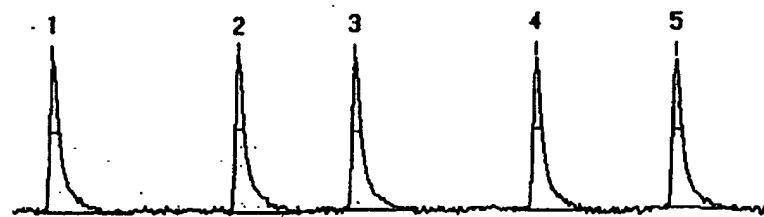


FIG. 3